

HYDROGEN STORAGE ALLOY, AND HYDROGEN STORAGE MATERIAL

Patent number: JP2004360037
Publication date: 2004-12-24
Inventor: KOJIMA YOSHITSUGU; KAWAI YASUAKI;
SHINOSAWA TAMIO
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC;; TOYOTA
MOTOR CORP
Classification:
- **International:** C22C14/00; C22C27/06
- **European:**
Application number: JP20030161944 20030606
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2004360037

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a Ti-Cr-Mn based hydrogen storage alloy in which natural oxidation in the air is suppressed and which has a high hydrogen storage content, and to provide a hydrogen storage material.

SOLUTION: The Ti-Cr-Mn based hydrogen storage alloy is expressed by the compositional formula of $Ti_xCr_2-yMn_y$ ($1.2 < x < 1.5$, and $0.2 < y < 0.8$), and consists of a Laves phase having a hexagonal C14 type crystal structure. Further, the hydrogen storage material comprises the Ti-Cr-Mn based hydrogen storage alloy and a porous material having a specific surface area of $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-360037

(P2004-360037A)

(43) 公開日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int. Cl.⁷

C22C 14/00

C22C 27/06

F I

C22C 14/00

C22C 27/06

テーマコード (参考)

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-161944 (P2003-161944)

(22) 出願日 平成15年6月6日 (2003.6.6)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 小島 由継

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 河合 泰明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金および水素吸蔵材料

(57) 【要約】

【課題】 大気中での自然酸化が抑制され、かつ水素貯蔵量の大きなTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金および水素吸蔵材料を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵合金を、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$ 、 $0.2 < y < 0.8$) で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなるTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金とする。また、水素吸蔵材料を、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金と、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質材料とを含むものとする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$, $0.2 < y < 0.8$) で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなるTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金

【請求項2】

Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金と、
比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質材料と、を含む水素吸蔵材料。

【請求項3】

前記Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金は、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$, $0.2 < y < 0.8$) で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなる請求項2に記載の水素吸蔵材料。

【請求項4】

前記Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の重量割合W (wt%) は、式 $[W \leq 30 + 121 \log(S)]$ 、S: 多孔質材料の比表面積 (m^2/g)] を満たす請求項2または請求項3に記載の水素吸蔵材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可逆的に水素を吸蔵・放出することのできる水素吸蔵合金および水素吸蔵材料に関し、詳しくは、水素貯蔵量が大きく、かつ、大気中での酸化反応が進行し難い水素吸蔵合金および水素吸蔵材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、二酸化炭素の排出による地球の温暖化等の環境問題や、石油資源の枯渇等のエネルギー問題から、クリーンな代替エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。水素エネルギーの実用化にむけて、水素を安全に貯蔵・輸送する技術の開発が重要となる。水素を貯蔵できる水素吸蔵材料として、活性炭、フラーレン、ナノチューブ等の炭素材料や、水素吸蔵合金等の開発が進められている。なかでも、水素吸蔵合金は、水素を金属水素化物という安全な固体の形で大量に貯蔵できることから、輸送可能な新しい貯蔵媒体として期待されている。

【0003】

水素吸蔵合金として、種々の組成の合金が開発されている。なかでも、Ti-Cr-Mn系合金は、水素吸蔵量が大きく、水素との反応速度も大きい。特に、水素の吸蔵・放出に伴う微粉化により活性面が表出した状態では、非常に活性が高くなる。したがって、そのような活性な状態で、Ti-Cr-Mn系合金が大気に曝された場合には、合金の表面が急激に酸化され、酸化反応に伴う発熱によって合金の温度が上昇するおそれがある。そのため、Ti-Cr-Mn系合金を使用する場合には、同合金が大気へ曝された場合を想定した何らかの対策を講じることが望ましい。

【0004】

Ti-Cr-Mn系合金の酸化反応を抑制する手段として、例えば、合金粉末の表面に樹脂被膜を形成させる方法がある（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開平7-26301号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では、水素吸蔵合金の表面が樹脂被膜で覆われるため、水素の吸蔵・放出特性が低下する。また、大気中での自然酸化を抑制することはできるが、火気が存在する場合には、酸化反応を抑制することはできない。

【0007】

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、大気中での自然酸化が抑制され、かつ水素貯蔵量の大きなTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金および水素吸蔵材料を提供することを課題とする。また、火気の下であっても酸化反応が進行し難く、かつ水素貯蔵量の大きな水素吸蔵材料を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、Ti-Cr-Mn系合金の大気中での酸化反応について検討を重ねた結果、ある組成を有するTi-Cr-Mn系合金は、大気に曝された場合であっても酸化され難いことを見出した。つまり、Ti-Cr-Mn系合金の酸化され易さは、合金中のチタン(Ti)およびマンガン(Mn)の含有割合により、大きく変化することを見いだした。例えば、チタンの含有割合が大きくなると、Ti-Cr-Mn系合金は大気中で酸化され難くなる。また、マンガンの含有割合が小さくなると、同様に、Ti-Cr-Mn系合金は酸化され難くなる。

【0009】

Ti-Cr-Mn系合金の酸化され易さは、合金におけるヒステリシスと関係すると考えられる。ここで、ヒステリシスとは、水素の吸蔵時と放出時とで、平衡水素圧が異なる現象をいう。水素の吸蔵時、つまり、合金が水素化合物を形成する際には、合金の体積が膨張する。ヒステリシスは、水素の吸蔵・放出に伴う合金の体積変化により生ずる歪みに基づくと考えられている。チタンおよびマンガンの含有割合が変化すると、ヒステリシスの大きさが変化する。例えば、チタンの含有割合が大きくなる、あるいはマンガンの含有割合が小さくなると、ヒステリシスは小さくなる。ヒステリシスが小さい場合、合金の体積変化は小さいと考えられる。よって、合金の微粉化が抑制され、合金は酸化され難くなる。

【0010】

一方、Ti-Cr-Mn系合金の水素貯蔵量も、チタンおよびマンガンの含有割合により変化する。なお、本明細書において、水素貯蔵量とは、常温下、大気圧(約0.1MPa)以上の圧力下で、可逆的に吸蔵・放出される水素量を意味する。例えば、チタンの含有割合が大きくなると、大気圧以上の圧力下で放出される水素量は減少する。よって、水素貯蔵量は減少する。また、マンガンの含有割合が小さくなると、水素の吸蔵サイトが少なくなるため水素を吸蔵し難くなる。よって、水素貯蔵量は減少する。

【0011】

本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金は、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$ 、 $0.2 < y < 0.8$)で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなることを特徴とする。すなわち、本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金では、酸化反応の抑制および水素貯蔵量の観点から、合金中のチタンおよびマンガンのモル比(x、y)を上記範囲に特定した。そのため、本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金は、大気中で酸化され難く、水素貯蔵量の大きな水素吸蔵合金となる。また、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなるため、水素を吸蔵・放出する際の結晶の相転移がなく、水素の吸蔵・放出速度が大きい。

【0012】

本発明の水素吸蔵材料は、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金と、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質材料と、を含むことを特徴とする。本発明の水素吸蔵材料では、多孔質材料がTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金と混合される。すなわち、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の周囲に多孔質材料が存在するため、大気に曝された場合でも、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金は酸素と接触し難くなる。そのため、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の酸化は抑制される。また、多孔質材料の存在により放熱が良好となり、熱の集中が抑制されるため、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の温度は上昇し難い。さらに、多孔質材料の比表面積は $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、嵩高い。そのため、多孔質材料を比較的少量混合することにより、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の酸化を抑制することができる。したがって、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性への影響は少なく、本

発明の水素吸蔵材料の水素貯蔵量は大きい。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金および水素吸蔵材料について詳細に説明する。なお、本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金および水素吸蔵材料は、下記の実施形態に限定されるものではない。本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金および水素吸蔵材料は、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【0014】

〈Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金〉

本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金は、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$, $0.2 < y < 0.8$) で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなる。

【0015】

合金中のチタンのモル比、つまり上記組成式におけるxの値の範囲は $1.2 < x < 1.5$ とする。チタンのモル比が1.2以下と小さい場合には、ヒステリシスが大きくなり、酸化され易くなる。1.25以上とするとより好適である。一方、チタンのモル比が1.5以上であると、酸化され難くなるが、大気圧以上の圧力下で放出される水素量が減少する。1.45以下とするとより好適である。

【0016】

合金中のマンガンのモル比、つまり組成式におけるyの値の範囲は $0.2 < y < 0.8$ とする。マンガンのモル比が0.2以下の場合には、ヒステリシスは小さくなるが、水素の吸蔵サイトが少なくなるため、水素吸蔵量が減少する。0.25以上とするとより好適である。一方、マンガンのモル比が0.8以上であると、ヒステリシスが大きくなり、酸化され易くなる。0.75以下とするとより好適である。

【0017】

本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金の製造方法は、特に限定されるものではない。アーク溶解法等の通常の合金の製造方法、すわわち、原料となる各金属を目的の組成となるように混合、溶解した後、凝固させるというプロセスに従えばよい。

【0018】

〈水素吸蔵材料〉

本発明の水素吸蔵材料は、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金と、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質材料とを含む。Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の組成は、Ti、Cr、Mnを含めば特に限定されるものではない。例えば、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$, $0.2 < y < 0.8$)、 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.0 < x < 1.2$, $1.0 < y < 1.4$)、 $TiCrMn$ 、 $TiZrMnCrV$ 、 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ 、 $Ti_{1.2}Cr_{1.3}Mn_{0.6}$ 、 $Ni_{0.1}$ 、 $Ti_{1.2}Cr_{1.3}Mn_{0.6}Al_{0.1}$ 、 $Ti_{1.15}Cr_{1.4}Mn_{0.6}$ 、 $La_{0.05}$ 、 $Ti_{1.15}Cr_{1.4}Mn_{0.6}Mm_{0.05}$ 、 $TiCr_{1.3}Mn_{0.6}Zn_{0.05}$ 等で表される合金が挙げられる。なかでも、酸化反応の抑制および水素貯蔵量の確保という観点から、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$, $0.2 < y < 0.8$) で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなる、上記本発明のTi-Cr-Mn系合金を採用することが望ましい。

【0019】

多孔質材料は、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば、特に限定されるものではない。例えば、酸化され難く、水素吸蔵能を有するという理由から、カーボンブラック、活性炭、ゼオライト、シリカ多孔体等が好適である。本明細書では、比表面積として、BET式吸着法により測定した値を採用する。具体的には、まず、測定する多孔質材料をサンプル管に入れ、 N_2 とHeとの混合ガスを流して N_2 を吸着させる。次いで、多孔質材料の N_2 吸着量を熱伝導度セルにより検出し、BET理論で仮定する吸着等温線から比表面積を

算出する。

【0020】

本発明の水素吸蔵材料における、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金と多孔質材料との混合比は、特に限定されるものではない。本発明者の検討によれば、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の種類、および使用する多孔質材料の比表面積により、酸化反応の抑制程度が異なる。そのため、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の種類、および多孔質材料の比表面積に応じて、適宜両者の混合比を決定すればよい。

【0021】

例えば、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金を、重量割合W(wt%)が、式 $[W \leq 30 + 12 \log(S)]$ 、S:多孔質材料の比表面積(m^2/g)を満たすよう混合する態様が好適である。本態様によれば、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の種類にもよるが、大気中での自然酸化に加え、火気存在下での酸化をも抑制することができる。また、上記式によれば、多孔質材料の比表面積Sが大きいほど、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の重量割合Wを大きくすることができる。これは、比表面積Sが大きいほど、より少量の多孔質材料で酸化を抑制できることを意味する。つまり、比表面積の大きな多孔質材料を用いれば、水素吸蔵材料の水素貯蔵量を大きくすることができる。

【0022】

本発明の水素吸蔵材料におけるTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金、多孔質材料の粒子径は、特に限定されるものではない。通常、水素吸蔵合金は、水素の吸蔵・放出に伴って微粉化する。微粉化後の粒子の平均粒子径は、通常、数十 μm 程度である。よって、本発明の水素吸蔵材料におけるTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金も、粒子径が $1 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下の粒子からなる粉末で使用するればよい。同様に、多孔質材料も、粒子径が $1 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下の粒子からなる粉末で使用するればよい。Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金および多孔質材料の粒子形状は、球状の他、薄片状、表面に凹凸を有する異形状等であってもよい。粒子形状が球状の場合には、球である粒子の直径を上記粒子径とする。また、粒子形状が球状以外の場合には、粒子の最長径を粒子径とする。

【0023】

本発明の水素吸蔵材料は、例えば、粉末状のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金と、粉末状の多孔質材料とを機械的に混合し、両者を分散させて製造することができる。混合は、例えば、ボールミル、ロッキングミル等を用いて行えばよい。

【0024】

【実施例】

上記実施形態に基づいて、本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金、および水素吸蔵材料を種々製造した。製造した各々の合金および材料に、所定の条件下で水素を吸蔵・放出させ、水素貯蔵量を評価した。その後、各々の合金および材料に対して大気曝露試験を行った。以下、順に説明する。

【0025】

(1) Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金

(a) 水素吸蔵合金の製造

下記表1に示す17種類の組成の水素吸蔵合金を、アーク溶解法にて製造した。まず、純度99%以上のTi、Cr、Mnを所定の合金組成となるように混合し、アルゴン雰囲気にて加熱炉で溶解した。その後、鋳型に流し込み急冷することによりインゴットに製造した。得られた各水素吸蔵合金のインゴットを粉砕し、粉末状にして、以下の測定に用いた。なお、製造された水素吸蔵合金のうち#1～#5の合金のみが、本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金に相当する。

【0026】

(b) 水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性

製造した水素吸蔵合金に、温度25℃、圧力0.1～2.5MPaの条件で水素を吸蔵・放出させ、各水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性をPCT特性測定装置(鈴木商館社製)を用いて測定した。そして、水素吸蔵合金から放出された水素の重量を、水素吸蔵合金の重

量で除し、有効水素量を算出した。算出した有効水素量の値を、水素貯蔵量として評価した。

【0027】

(c) 大気曝露試験

水素吸蔵・放出特性の測定後、各水素吸蔵合金に対して、以下の手順で大気曝露試験を行った。まず、PCT特性測定装置による水素吸蔵・放出特性の測定後、水素吸蔵合金が収容された円筒状のサンプルセル（内径4mm、高さ28mm）内を、約0.4Paの圧力となるまで真空引きし、水素を除去した。次いで、サンプルセルから水素吸蔵合金粉末を取り出し、内径200mm、高さ40mmの円筒容器に収容した。そして、容器上部を開放した状態で大気中に3分間放置し、各水素吸蔵合金における酸化反応の有無を目視観察した。続いて、水素吸蔵合金が収容された容器に、火気としてガスバーナーを近づけ、酸化反応の有無を目視観察した。

【0028】

(d) 結果

表1に、各水素吸蔵合金の組成、有効水素量、および酸化反応の有無を示す。

【0029】

【表1】

サンプル No.	水素吸蔵合金組成			有効水素量 0.1-25MPa 25℃ (wt%)	酸化反応の有無	
	Ti (mol)	Cr (mol)	Mn (mol)		自然酸化	火気存在下
# 1	1.37	1.34	0.66	1.6	無し	有り
# 2	1.46	1.30	0.70	1.6	無し	有り
# 3	1.43	1.75	0.25	1.6	無し	有り
# 4	1.42	1.40	0.60	1.6	無し	有り
# 5	1.25	1.50	0.50	1.6	無し	有り
# 6	1.26	0.98	1.02	1.6	有り	—
# 7	1.20	1.91	0.09	1.2	無し	有り
# 8	1.35	0.34	1.66	1.5	有り	—
# 9	1.41	0.62	1.38	1.5	有り	—
# 10	1.18	1.40	0.60	1.6	有り	—
# 11	1.19	1.26	0.84	1.6	有り	—
# 12	1.33	0	2.00	1.5	有り	—
# 13	1.11	2.00	0	1.1	無し	有り
# 14	1.55	1.39	0.61	1.2	無し	有り
# 15	1.40	1.90	0.10	1.2	無し	有り
# 16	1.53	1.90	0.10	1.1	無し	有り
# 17	1.52	0.60	1.40	1.6	有り	—

【0030】

、大気に曝された場合でも、自然酸化はほとんど進行しなかった。しかし、大気中で火気を近づけた場合には、酸化反応が進行した。また、有効水素量は1.6wt%と大きいことから、#1～#5の合金は、水素貯蔵量の大きな合金といえる。なお、#1～#5の合金は、いずれも六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなることを確認した。

【0031】

一方、TiおよびMnの少なくとも一方のモル比が所定の範囲内でない#6～#17の合金では、有効水素量および酸化抑制効果の両方を満足することはできなかった。例えば、#7、#13～#16の合金では、大気中での自然酸化は抑制されたものの、有効水素量は1.2wt%以下と小さくなった。また、#6、#8～#12、#17の合金では、有効水素量は1.5wt%以上と大きいものの、大気に曝されると自然酸化が進行した。なお、#6、#8～#12、#17の合金では、大気に曝されただけで自然に酸化反応が進行したため、火気存在下での酸化反応の有無は観察しなかった(表中「-」で示す。)

【0032】

以上より、TiおよびMnの含有割合を所定の範囲に特定した本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金は、大気中で酸化され難く、水素貯蔵量の大きな水素吸蔵合金であることが確認できた。

【0033】

(2) 水素吸蔵材料

Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の組成、混合割合、多孔質材料の種類を変えて、種々の水素吸蔵材料を製造し、上記同様、水素貯蔵量および酸化反応の有無を評価した。以下、使用した多孔質材料の種類ごとに説明する。

【0034】

(a-1) 水素吸蔵材料の製造(多孔質材料:カーボンブラック)

多孔質材料として、比表面積Sが $230\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラック(東海カーボン社製「TB5500」)を使用した。また、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金には、上記(1)(a)にて製造した#1～#5の合金を使用した。各々の水素吸蔵合金と、上記カーボンブラックとを、ボールミルにより混合した。ここで、水素吸蔵合金の重量割合Wは、水素吸蔵材料全体を100wt%とした場合の55wt%、60wt%の2種類とした。なお、製造した水素吸蔵材料では、式 $[W \leq 30 + 12 \log(S)]$ の右辺の値は、58.3となる。よって、 $W=55(\text{wt}\%)$ の場合には、上記式は成立する。一方、 $W=60(\text{wt}\%)$ の場合には、上記式は成立しない。製造した水素吸蔵材料は、すべて本発明の水素吸蔵材料となる。

【0035】

(b-1) 水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性

製造した水素吸蔵材料に、温度25℃、圧力0.1～25MPaの条件で水素を吸蔵・放出させ、各水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性をPCT特性測定装置(鈴木商館社製)を用いて測定した。そして、水素吸蔵材料から放出された水素の重量を、水素吸蔵材料の重量で除し、有効水素量を算出した。算出した有効水素量の値を、水素貯蔵量として評価した。

【0036】

(c-1) 大気曝露試験

水素吸蔵・放出特性の測定後、各水素吸蔵材料に対して大気曝露試験を行った。試験の手順は、上記水素吸蔵合金の場合と同様であるため省略する。

【0037】

(d-1) 結果

表2に、各水素吸蔵合金の組成、重量割合W、有効水素量、および酸化反応の有無を示す。

【0038】

【表2】

水素吸蔵合金組成			重量割合 W (wt%)	有効水素量 0.1-25MPa 25℃ (wt%)	酸化反応の有無	
Ti (mol)	Cr (mol)	Mn (mol)			自然酸化	火気存在下
1.37	1.34	0.66	55	1.3	無し	無し
			60	1.3	無し	有り
1.46	1.30	0.70	55	1.3	無し	無し
			60	1.3	無し	有り
1.43	1.75	0.25	55	1.3	無し	無し
			60	1.3	無し	有り
1.42	1.40	0.60	55	1.3	無し	無し
			60	1.3	無し	有り
1.25	1.50	0.50	55	1.3	無し	無し
			60	1.3	無し	有り

* 多孔質材料：カーボンブラック（比表面積 $230\text{ m}^2/\text{g}$ ）

【0039】

表2に示すように、いずれの水素吸蔵材料でも、大気中での自然酸化は抑制された。また、有効水素量も1.3wt%と大きくなった。一方、火気存在下での酸化反応の有無は、水素吸蔵合金の重量割合Wにより異なる結果となった。すなわち、重量割合Wが55wt%の合金では、火気を近づけた場合であっても、酸化反応は進行しなかった。しかし、重量割合Wが60wt%の合金では、火気を近づけた場合に、酸化反応が進行した。これより、組成式 $\text{Ti}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Mn}_y$ ($1.2 < x < 1.5$, $0.2 < y < 0.8$) で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなる合金を、式 $[W \leq 30 + 12 \log(S)]$ を満たすような重量割合Wで多孔質材料と混合することで、大気中での自然酸化に加え、火気存在下での酸化をも抑制できることがわかる。

【0040】

(a-2) 水素吸蔵材料の製造〈多孔質材料：スーパー活性炭〉

多孔質材料として、比表面積Sが $3300\text{ m}^2/\text{g}$ のスーパー活性炭（関西熱化学社製「MSC-30」）を使用して、水素吸蔵材料を製造した。なお、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金には、上記(a-1)と同様の5種類の合金を使用した。水素吸蔵合金の重量割合Wは、水素吸蔵材料全体を100wt%とした場合の70wt%、80wt%の2種類とした。製造した水素吸蔵材料では、式 $[W \leq 30 + 12 \log(S)]$ の右辺の値は、72.2となる。よって、 $W=70$ (wt%) の場合には、上記式は成立する。一方、 $W=80$ (wt%) の場合には、上記式は成立しない。製造した水素吸蔵材料は、すべて本発明の水素吸蔵材料となる。

【0041】

(b-2) 水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性

製造した水素吸蔵材料に、温度25℃、圧力0.1～25MPaの条件で水素を吸蔵・放出させ、各水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性をPCT特性測定装置（鈴木商館社製）を用いて測定した。そして、上記(b-1)と同様に、有効水素量を算出した。算出した有効水素量の値を、水素貯蔵量として評価した。

【0042】

(c-2) 大気曝露試験

水素吸蔵・放出特性の測定後、各水素吸蔵材料に対して大気曝露試験を行った。試験の手順は、上記水素吸蔵合金の場合と同様であるため省略する。

【0043】

(c-2) 大気曝露試験

表3に、各水素吸蔵合金の組成、重量割合W、有効水素量、および酸化反応の有無を示す

【0044】

【表3】

水素吸蔵合金組成			重量割合 W (wt%)	有効水素量 0.1-25MPa 25℃ (wt%)	酸化反応の有無	
Ti (mol)	Cr (mol)	Mn (mol)			自然酸化	火気存在下
1.37	1.34	0.66	70	1.6	無し	無し
			80	1.6	無し	有り
1.46	1.30	0.70	70	1.6	無し	無し
			80	1.6	無し	有り
1.43	1.75	0.25	70	1.6	無し	無し
			80	1.6	無し	有り
1.42	1.40	0.60	70	1.6	無し	無し
			80	1.6	無し	有り
1.25	1.50	0.50	70	1.6	無し	無し
			80	1.6	無し	有り

*多孔質材料：スーパー活性炭（比表面積3300m²/g）

【0045】

表3に示すように、いずれの水素吸蔵材料でも、大気中での自然酸化は抑制された。また、有効水素量も1.6wt%と大きくなった。これは、多孔質材料の混合割合が比較的小さいためである。一方、火気存在下での酸化反応の有無は、上記同様、水素吸蔵合金の重量割合Wにより異なる結果となった。すなわち、重量割合Wが70wt%の合金では、火気を近づけた場合であっても、酸化反応は進行しなかった。しかし、重量割合Wが80wt%の合金では、火気を近づけた場合に、酸化反応が進行した。このように、水素吸蔵合金の重量割合Wが式 $[W \leq 30 + 12 \log(S)]$ を満たす場合には、大気中での自然酸化に加え、火気存在下での酸化も抑制される。

【0046】

(a-3) 水素吸蔵材料の製造（多孔質材料：シリカ多孔体）

多孔質材料として、比表面積Sが1000m²/gのシリカ多孔体（「S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, J. Chem. Soc., Chemical Communication 8, 680, 1993」に従い合成。）を使用して、水素吸蔵材料を製造した。なお、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金には、上記(a-1)と同様の5種類の合金を使用した。水素吸蔵合金の重量割合Wは、水素吸蔵材料全体を100wt%とした場合の60wt%、70wt%の2種類とした。製造した水素吸蔵材料では、式 $[W \leq 30 + 12 \log(S)]$ の右辺の値は、66となる。よって、W=60(wt%)の場合には、上記式は成立する。一方、W=70(wt%)の場合には、上記式は成立しない。製造した水素吸蔵材料は、すべて本発明の水素吸蔵材料となる。

【0047】

(b-3) 水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性

製造した水素吸蔵材料に、温度25℃、圧力0.1～25MPaの条件で水素を吸蔵・放出させ、各水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性をPCT特性測定装置（鈴木商館社製）を用いて測定した。そして、上記(b-1)と同様に、有効水素量を算出した。算出した有効水素量の値を、水素貯蔵量として評価した。

(c-3) 大気曝露試験

水素吸蔵・放出特性の測定後、各水素吸蔵材料に対して大気曝露試験を行った。試験の手順は、上記水素吸蔵合金の場合と同様であるため省略する。

【0049】

(d-3) 結果

表4に、各水素吸蔵合金の組成、重量割合W、有効水素量、および酸化反応の有無を示す。

【0050】

【表4】

水素吸蔵合金組成			重量割合 W (wt%)	有効水素量 0.1-25MPa 25℃ (wt%)	酸化反応の有無	
Ti (mol)	Cr (mol)	Mn (mol)			自然酸化	火気存在下
1.37	1.34	0.66	60	1.4	無し	無し
			70	1.4	無し	有り
1.46	1.30	0.70	60	1.4	無し	無し
			70	1.4	無し	有り
1.43	1.75	0.25	60	1.4	無し	無し
			70	1.4	無し	有り
1.42	1.40	0.60	60	1.4	無し	無し
			70	1.4	無し	有り
1.25	1.50	0.50	60	1.4	無し	無し
			70	1.4	無し	有り

* 多孔質材料：シリカ多孔体（比表面積 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）

【0051】

表4に示すように、いずれの水素吸蔵材料でも、大気中での自然酸化は抑制された。また、有効水素量も1.4wt%と大きくなった。一方、火気存在下での酸化反応の有無は、水素吸蔵合金の重量割合Wにより異なる結果となった。すなわち、重量割合Wが60wt%の合金では、火気を近づけた場合であっても、酸化反応は進行しなかった。しかし、重量割合Wが70wt%の合金では、火気を近づけた場合に、酸化反応が進行した。このように、水素吸蔵合金の重量割合Wが式 $[W \leq 30 + 121 \log(S)]$ を満たす場合には、大気中での自然酸化に加え、火気存在下での酸化も抑制される。

【0052】

(a-4) 水素吸蔵材料の製造〈多孔質材料：人造黒鉛〉

多孔質材料として、比表面積Sが $1 \text{ m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛（大阪ガスケミカル社製「MCM B25-28」）を使用して、水素吸蔵材料を製造した。なお、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金には、上記(a-1)と同様の5種類の合金を使用した。水素吸蔵合金の重量割合Wは、水素吸蔵材料全体を100wt%とした場合の50wt%とした。ちなみに、製造した水素吸蔵材料では、式 $[W \leq 30 + 121 \log(S)]$ の右辺の値は、30となる。よって、W=50(wt%)の場合、上記式は成立しない。製造した水素吸蔵材料は、すべて比較例の水素吸蔵材料となる。

【0053】

(b-4) 水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性

製造した水素吸蔵材料に、温度25℃、圧力0.1~25MPaの条件で水素を吸蔵・放出させ、各水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性をPCT特性測定装置（鈴木商館社製）を

効水素量の値を、水素貯蔵量として評価した。

【0054】

(c-4) 大気曝露試験

水素吸蔵・放出特性の測定後、各水素吸蔵材料に対して大気曝露試験を行った。試験の手順は、上記水素吸蔵合金の場合と同様であるため省略する。

【0055】

(d-4) 結果

表5に、各水素吸蔵合金の組成、重量割合W、有効水素量、および酸化反応の有無を示す。

【0056】

【表5】

水素吸蔵合金組成			重量割合 W (wt%)	有効水素量 0.1-25MPa 25℃ (wt%)	酸化反応の有無	
Ti (mol)	Cr (mol)	Mn (mol)			自然酸化	火気存在下
1.37	1.34	0.66	50	0.8	無し	有り
1.46	1.30	0.70	50	0.8	無し	有り
1.43	1.75	0.25	50	0.8	無し	有り
1.42	1.40	0.60	50	0.8	無し	有り
1.25	1.50	0.50	50	0.8	無し	有り

* 多孔質材料：人造黒鉛（比表面積 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

【0057】

表5に示すように、いずれの水素吸蔵材料でも、大気中での自然酸化は抑制された。しかし、火気を近づけた場合には、酸化反応が進行した。これは、多孔質材料の比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であるため、50wt%の混合割合では、酸化反応を充分抑制できないからである。なお、いずれの水素吸蔵材料も、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金として、酸化が抑制される好適な組成の合金を採用した。そのため、大気中での自然酸化は抑制されたと考えられる。また、多孔質材料の混合割合が比較的大きいため、有効水素量は0.8wt%と小さくなった。

【0058】

(a-5) 水素吸蔵材料の製造（多孔質材料：黒鉛微粉）

多孔質材料として、比表面積Sが $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ の黒鉛微粉（ベトカマテリアルズ社製）を使用して、水素吸蔵材料を製造した。なお、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金には、上記（a-1）と同様の5種類の合金を使用した。水素吸蔵合金の重量割合Wは、水素吸蔵材料全体を100wt%とした場合の50wt%とした。ちなみに、製造した水素吸蔵材料では、式 $[W \leq 30 + 12 \log(S)]$ の右辺の値は、44.1となる。よって、 $W = 50$ (wt%) の場合、上記式は成立しない。製造した水素吸蔵材料は、すべて比較例の水素吸蔵材料となる。

【0059】

(b-5) 水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性

製造した水素吸蔵材料に、温度25℃、圧力0.1～25MPaの条件で水素を吸蔵・放出させ、各水素吸蔵材料の水素吸蔵・放出特性をPCT特性測定装置（鈴木商館社製）を用いて測定した。そして、上記（b-1）と同様に、有効水素量を算出した。算出した有効水素量の値を、水素貯蔵量として評価した。

【0060】

(c-5) 大気曝露試験

順は、上記水素吸蔵合金の場合と同様であるため省略する。

【0061】

(d-5) 結果

表6に、各水素吸蔵合金の組成、重量割合W、有効水素量、および酸化反応の有無を示す。

【0062】

【表6】

水素吸蔵合金組成			重量割合 W (wt%)	有効水素量 0.1-25MPa 25℃ (wt%)	酸化反応の有無	
Ti (mol)	Cr (mol)	Mn (mol)			自然酸化	火気存在下
1.37	1.34	0.66	50	0.9	無し	有り
1.46	1.30	0.70	50	0.9	無し	有り
1.43	1.75	0.25	50	0.9	無し	有り
1.42	1.40	0.60	50	0.9	無し	有り
1.25	1.50	0.50	50	0.9	無し	有り

* 多孔質材料：黒鉛微粉（比表面積 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ）

【0063】

表6に示すように、いずれの水素吸蔵材料でも、大気中での自然酸化は抑制された。しかし、火気を近づけた場合には、酸化反応が進行した。これは、上記同様、多孔質材料の比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるため、50wt%の混合割合では、酸化反応を充分抑制できないからである。なお、いずれの水素吸蔵材料も、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金として、酸化が抑制される好適な組成の合金を採用した。そのため、大気中での自然酸化は抑制されたと考えられる。また、多孔質材料の混合割合が比較的大きいため、有効水素量は0.9wt%と小さくなった。

【0064】

(3) 比較例

従来技術である上記特許文献1に記載された方法に従い、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金粉末の表面を、ポリビニルアルコール(PVA)で被覆した。Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金には、上記(1)にて製造した#6の合金($\text{Ti}_{1.26}\text{Cr}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}$)を使用した。まず、使用する合金重量に対し8wt%のPVAを含むPVA水溶液を調製した。次いで、 $\text{Ti}_{1.26}\text{Cr}_{0.98}\text{Mn}_{1.02}$ の粉末を、PVA水溶液に投入し、50℃に加熱し、攪拌しながら水を蒸発させた。得られた水素吸蔵材料に、温度25℃、圧力0.1~25MPaの条件で水素を吸蔵・放出させ、水素吸蔵・放出特性をPCT特性測定装置(鈴木商館社製)を用いて測定した。上記(2)(b-1)と同様に、有効水素量を算出したところ、有効水素量は1.2wt%であった。PVAで被覆する前の合金と比較して、有効水素量は20%以上低下した。また、上記(1)(c)と同様にして、大気曝露試験を行った結果、自然酸化は抑制されたが、ガスバーナーを近づけた結果、酸化反応が進行した。このように、水素吸蔵合金粉末の表面を樹脂被膜で覆う方法では、水素貯蔵量が減少し、火気の下で酸化反応を抑制することはできなかった。

【0065】

(4) まとめ

以上まとめると、所定の組成を有する本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金は、大気中で酸化され難く、水素貯蔵量の大きな水素吸蔵合金であった。また、本発明の水素吸蔵材料も、大気中で酸化され難く、水素貯蔵量の大きな水素吸蔵材料であった。特に、本発明の水素吸蔵材料において、上記本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金を用い、かつ

然酸化に加え、火気存在下での酸化も抑制された。

【0066】

【発明の効果】

本発明のTi-Cr-Mn系水素吸蔵合金は、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.2 < x < 1.5$ 、 $0.2 < y < 0.8$)で表され、六方晶系C14型結晶構造を有するラーベス相からなる。合金中のチタンおよびマンガンのモル比(x、y)を所定の範囲に特定することで、優れた水素吸蔵・放出特性を維持しつつ、大気中での酸化反応を抑制することができる。

【0067】

本発明の水素吸蔵材料は、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金と、比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の多孔質材料とを含む。比表面積の大きな多孔質材料を混合することで、Ti-Cr-Mn系水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性を損なうことなく、大気中での酸化反応を抑制することができる。

(72)発明者 篠沢 民夫
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.